

MAKE-UP ARTICLE OR DERMATOLOGICAL COMPOSITION AND MULTIBLOCKPOLYCONDENSATION PRODUCT

Publication number: JP9012425

Publication date: 1997-01-14

Inventor: NATARII MUUGAN; JIYAN MONDE

Applicant: OREAL

Classification:

- **international:** A61K8/72; A61K8/00; A61K8/06; A61K8/87; A61K8/89; A61K8/891; A61K8/896; A61K8/90; A61K8/91; A61Q1/00; A61Q1/10; A61Q3/02; A61Q5/02; A61Q5/06; C08G18/08; C08G18/61; C08G77/42; C08G77/452; C08G77/458; C08L83/08; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/72; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q3/02; A61Q5/02; A61Q5/06; C08G18/00; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-7): A61K7/00; A61K7/032; A61K7/043; A61K7/075; A61K7/11; C08G77/452; C08G77/458

- **European:** A61K8/87; A61K8/896; A61Q1/10; A61Q3/02; A61Q5/02; A61Q5/06; C08G18/08B; C08G18/61

Application number: JP19960160152 19960620

Priority number(s): FR19950007731 19950627

Also published as:

EP0751162 (A1)
US6166093 (A1)
FR2736057 (A1)
EP0751162 (B1)
CA2180030 (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9012425

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cosmetic or dermatological composition exhibiting excellent additive effect of a film-forming property and a surface property and composed of a polycondensation product of a polyurethane and/or polyurea containing a silicone graft. **SOLUTION:** This composition contains at least one kind of a block polycondensation product of a polyurethane and/or polyurea containing a polymer chain formed by the repetition of at least one kind of polyurethane and/or polyurea block [M] containing a polysiloxane graft. The polysiloxane-grafted polyurethane and/or polyurea block [M] is preferably a group of the formula I [X1 is O or NH; D is Z(Q) (Z is a trivalent hydrocarbon group containing hetero-atom; Q is a polysiloxane segment); R is an alkylene]. The group Q is especially preferably the group of the formula II (R<1> is a hydrocarbon group, etc.; (m) is an integer). The composition exhibits excellent adhesivity to hair, eyelash, nail and skin.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012425

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

A61K 7/00
A61K 7/032
A61K 7/043
A61K 7/075
A61K 7/11
C08G 77/452
C08G 77/458

(21)Application number : 08-160152

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 20.06.1996

(72)Inventor : MOUGIN NATHALIE
MONDET JEAN

(30)Priority

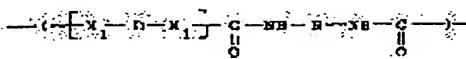
Priority number : 95 9507731 Priority date : 27.06.1995 Priority country : FR

(54) COSMETIC OR DERMATOLOGICAL COMPOSITION AND MULTI-BLOCK POLYCONDENSATION PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cosmetic or dermatological composition exhibiting excellent additive effect of a film-forming property and a surface property and composed of a polycondensation product of a polyurethane and/or polyurea containing a silicone graft.

SOLUTION: This composition contains at least one kind of a block polycondensation product of a polyurethane and/or polyurea containing a polymer chain formed by the repetition of at least one kind of polyurethane and/or polyurea block [M] containing a polysiloxane graft. The polysiloxane-grafted polyurethane and/or polyurea block [M] is preferably a group of the formula I [X1 is O or NH; D is Z(Q) (Z is a trivalent hydrocarbon group containing hetero-atom; Q is a polysiloxane segment); R is an alkylene]. The group Q is especially preferably the group of the formula II (R1 is a hydrocarbon group, etc.; (m) is an integer). The composition exhibits excellent adhesivity to hair, eyelash, nail and skin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of 28.05.2002]

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3499082

[Date of registration] 05.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of 2002-016264
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 26.08.2002
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12425

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 61 K 7/00			A 61 K 7/00	J N
	7/032		7/032	
	7/043		7/043	
	7/075		7/075	

審査請求 有 請求項の数23 O L (全19頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平8-160152	(71)出願人	592163240 ロレアル フランス国 75008・パリ、リュ・ロイアル、14
(22)出願日	平成8年(1996)6月20日	(72)発明者	ナタリー ムーガン フランス国 75011 パリ、リュ・メルラン、28
(31)優先権主張番号	9507731	(72)発明者	ジヤン モンデ フランス国 93600 オールナイ スーポワ、リュ・ロジエ・ルメール、90
(32)優先日	1995年6月27日	(74)代理人	弁理士 八木田 茂 (外3名)
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

(54)【発明の名称】 化粧料又は皮膚科用組成物及びマルチブロック重縮合生成物

(57)【要約】

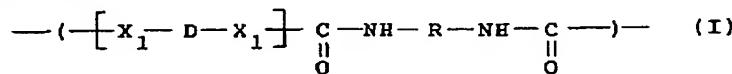
【課題】本発明は化粧料又は皮膚科用組成物、特に、ヘアーケア、メーキャップ及び美容又は衛生用製品に関する。

【解決手段】本発明の化粧料又は皮膚科用組成物はポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[M]-の少なくとも一種の反復により形成された分子鎖からなるポリウレタン及び/又はポリ尿素重縮合生成物を含有することを特徴とする。重縮合生成物は好ましくはマルチブロック重縮合生成物であり、重合体鎖が、更に、ノニオン性及び/又はイオン性基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[N]-の反復、及び/又は、有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[G]-の反復、及び/又は、ポリシロキサンブロック-[L]-の反復により形成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]-の少なくとも1種の反復によって形成された重合体鎖を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック重縮合生成物の少なくとも1種を含有してなる化粧料又は皮膚科用組成物。

【請求項2】 重縮合生成物はマルチブロック重縮合生成物であり、重合体鎖が、更に、ノニオン性及び/又は

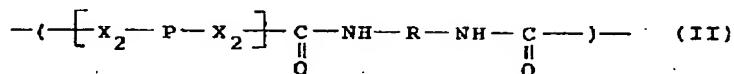
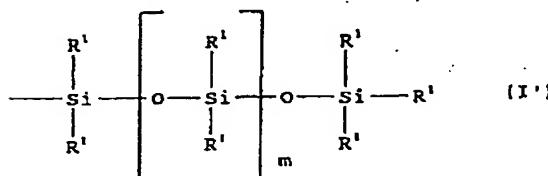


(式中、 x_1 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し; Dは式:

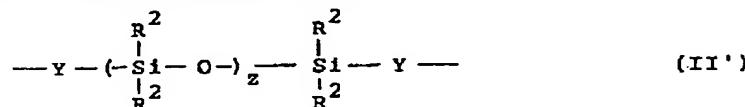


のセグメントを表し; Zはヘテロ原子の1個又はそれ以上を含有し得る3価の炭化水素基であり、Qはポリシロキサンセグメントであり、Rは脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基である)で表される、請求項1又は2に記載の組成物。

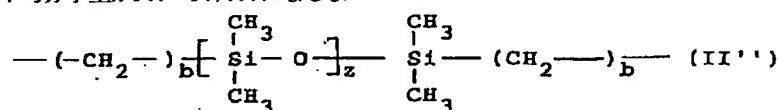
【請求項4】 前記ポリシロキサンセグメントQは、下記の一般式(I'):



(式中、Pはポリシロキサンセグメントであり; x_2 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、R¹は請求項3に記載の意義を有する)で表されるポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-L-]-の反復部分を含有する、請



(式中、Yは1個又はそれ以上のヘテロ原子を含有し得る2価の炭化水素基であり、R²は請求項4で定義したR¹と同一であり、zはポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定して平均分子量が300~50,000になるよ



(式中、bは1~10の整数であり、zはポリシロキサンセ

イオン性基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-の反復、及び/又は、有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-の反復、及び/又は、ポリシロキサンブロック-[-L-]-の反復により形成されている、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ポリシロキサングラフトポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]-は、下記の一般式(I):

[式中、R¹は同一であるか又は異なるものでありかつC₁-C₂₀-一価炭化水素基、ハロ炭化水素基又はバーハロゲン化基(これらの基はエチレン性不飽和部分を含有していないか又は実質的に含有していない)及び芳香族基から選ばれる; mはポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定して、数平均分子量が300~50,000になるような整数である]で表される、請求項1記載の組成物。

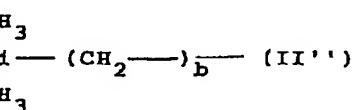
【請求項5】 重合体鎖が下記の一般式(II):

求項2又は3に記載の組成物。

【請求項6】 ポリシロキサンセグメントPは、下記の一般式(II'):

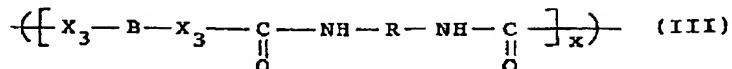
うな整数である)で表される、請求項5記載の組成物。

【請求項7】 ポリシロキサンセグメントPは、下記の一般式(II''):

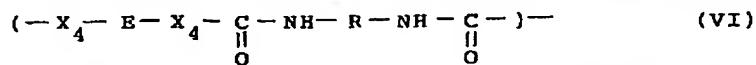


グメントのGPCピークの頂部で測定して平均分子量が、3

00～50,000になるような整数である)で表される、請求項6記載の組成物。

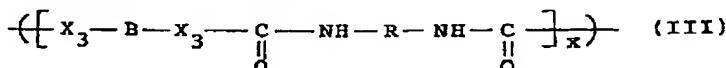


(式中、 x_3 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し；Rは請求項3に記載の意義を有し；xは1～10の整数であり；基Bは同一であるか又は異なるものでありかつノニオン性であるか又は正又は負のイオン電荷を有する2価の炭化水素基である)で表されるポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-の反復によって形成され



(式中、 x_4 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し；Rは請求項3に記載の意義を有するものであり、Eはポリエーテル、ポリエステル、ポリエステラミド及びポリアミドから選ばれた有機重合体であって、GPCピークの頂部で測定して300～70,000の平均分子量を有するかつ重合体鎖上又は重合体鎖中のセグメント上に正又は負のイオン電荷を有するグラフトを含有し得る有機重合体のオリゴマーである)で表される有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-の反復によって形成されている、請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 重合体鎖が請求項2～10のいずれかに定義したごときブロック-[-M-]-の少なくとも1種と、カチオン化し得るか又はアニオン化し得る基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-及び/又は-[-G-]-の少なくとも1種の反復により形成されているマルチブロック重総合生成物を使用し；上記のカチオン化し得るか又はアニオン化し得る基を、水の沸点より低い沸点を有するかつ水と混和性であるか部分的に



[式中、 x_3 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し；Rは脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基を表し；xは、1～10の整数であり；基Bは同一であるか又は異なるものでありかつ α 、 ω -ジオール、 α 、 ω -ジアミン及び脂肪族、脂環族又は芳香族アルコールアミンによって提供される単位から選ばれたノニオン性基を担持している2価の炭化水素基であるか又は、基Bは一個又はそれ以上のカルボキシル官能基及び/又は1個又はそれ以上のスルホン酸官能基を有するアニオン性基(上記カルボキシル官能基及び/又はスルホン酸官能基は無機又は有機塩基により部分的に又は全体的に中和されている)を担持している2価の炭化水素基であるか、又は、基Bは第3アミン基(この

【請求項8】 重合体鎖が下記の一般式(III)：

ている、請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 重総合生成物がノニオン性セグメントBが存在するブロック-[-N-]-と、カチオン性又はアニオン性セグメントBが存在するブロック-[-N-]-とを含有する、請求項8記載の組成物。

【請求項10】 重合体鎖が一般式(VI)：

混和性である揮発性有機溶剤又はその混合物中で部分的に又は全体的に中和しついでかく得られた溶液を水性溶液中に分散させることによって得られ得るプロイドラテックスの少なくとも1種を含有してなる化粧料又は皮膚科用組成物。

【請求項12】 中和度が10～100%である、請求項1に記載の組成物。

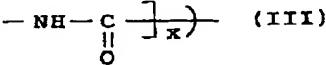
【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の組成物を含有する、毛髪洗浄及び/又はケア及び/又は処理用製品。

【請求項14】 請求項1～12のいずれかに記載の組成物を含有する、メーキャップ用製品。

【請求項15】 請求項1～12のいずれかに記載の組成物を含有する、スキンケア用製品。

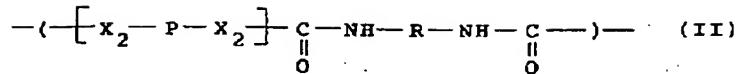
【請求項16】 重合体鎖が、ポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]-の少なくとも一種の反復、及び更に、

(i)下記の一般式(III)：

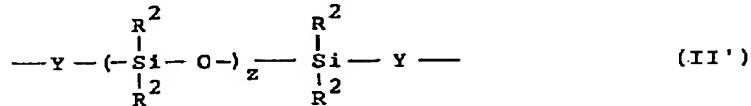


第3アミン基は、部分的に又は全体的に、無機又は有機塩基により中和されているか又は四級化されているか又はペタイン化されている)を担持している2価の炭化水素基である]で表される、ポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-の反復；及び/又は(ii)有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-の反復；及び/又は(iii)ポリシロキサンブロック-[-L-]-の反復；により形成されていることを特徴とする、ポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素マルチブロック重総合生成物。

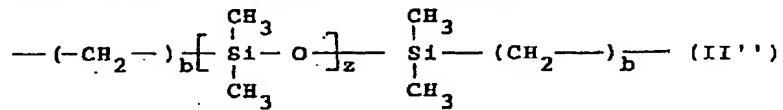
【請求項17】 重合体鎖が下記の一般式(II)：



(式中、Pはポリシロキサンセグメントであり； x_2 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、Rは脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基である)で表されるポリシロキサンブロック-[-L-]の

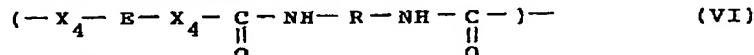


(式中、Yは1個又はそれ以上のヘテロ原子を含有し得る2価の炭化水素基であり、 R^2 は請求項4で定義したR¹と同一であり、zはポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定して平均分子量が300～50,000になるよ



(式中、bは1～10の整数であり、zは、ポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定して、平均分子量が300～50,000になるような整数である)で表される、請求項18に記載の重縮合生成物。

【請求項20】 ノニオン性セグメントBが存在するブ



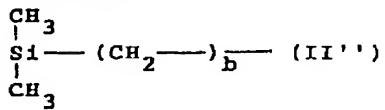
(式中、 x_4 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し；Rは脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基であり、Eは、ポリエーテル、ポリエスチル、ポリエステルアミド及びポリアミドから選ばれた有機重合体であって、GPCピークの頂部で測定して300～70,000の平均分子量を有するかつ分子鎖上又は分子鎖中のセグメント上に正又は負のイオン電荷を有するグラフトを含有し得る有機重合体のオリゴマーである)で表される有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]の反復によって形成されている、請求項16～20のいずれかに記載の重縮合生成物。

【請求項22】 重合体鎖が、前記したごときブロック-[-M-]の少なくとも1種と、カチオン化し得るか又はアニオン化し得る基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]及び/又は-[-G-]の少なくとも1種の反復により形成されたマルチブロック重縮合生成物を使用し；上記のカチオン化し得るか又はアニオン化し得る基の中和を、水の沸点より低い沸点を有するかつ水と混和性であるか部分的に混和性である揮発性有機溶剤又はその混合物中で部分的に又は全体的に行いついでかく得られた溶液を水性溶液中に分散させることを特徴とするブソイドラテックスの製造方法。

【請求項23】 請求項22に記載の方法によって得られ

反復部分を含有する、請求項16に記載の重縮合生成物。

【請求項18】 ポリシロキサンセグメントPは、下記の一般式(II')：



うな整数である)で表される、請求項17に記載の重縮合生成物。

【請求項19】 ポリシロキサンセグメントPは、下記の一般式(II'')：

たブソイドラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化粧料又は皮膚科用組成物、特に、ヘアーケア、メーキャップ及び美容又は衛生用製品に関する。本発明の化粧料又は皮膚科用組成物はポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]の少なくとも一種の反復により形成された分子鎖からなるポリウレタン及び/又はポリ尿素重縮合生成物を含有することを特徴とする。

【0002】

【従来の技術】化粧料組成物においては被膜形成性有機重合体を使用することが一般的に行われている；この有機重合体は整髪用製品(styling product)（この製品はすすぎを行うか又は行うことなしに使用される）においては毛髪の形の保持性と固定性を付与するために、マスカラにおいてはまつげの被覆性(eyelash-sheathing property)を付与するために、マニキュア又はスキンケア用製品においては保護被覆性を付与するためにそしてコンパクトパウダー、ファンデーション、アイライナー又はスキンケア用製品のごときメーキャップ用製品においては付着性を付与するために使用されているものである。

【0003】これらの種々の性質は一般的に有機重合体の被膜形成特性、特に、機械的特性及び表面エネルギー(付着性)と関係がある。

【0004】また、ケラチン質材料に、ヘアケアー製品、マスカラ又はマニキュアにおける光沢、滑性、水に対する耐久性及び脂肪質の外観を伴わない感触の柔軟性のごとき表面性質を付与するために、更に、油状、ゴム状又はワックス状のシリコーンを使用することも一般的に行われている。多かれ少なかれ流動性のシリコーンを使用することによりこれらの特性を得ることができるが、かかるシリコーンは不適切な機械的性質を有するため、毛髪、爪、まつげ又は皮膚に適用されたときに持続性を示さない。

【0005】近年、1種又はそれ以上の有機重合体と1種又はそれ以上のシリコーンとの組合せからなる被膜形成性化粧料組成物の製造に対する関心が特に顕著になっている。

【0006】しかしながら、これらの組合せを使用した場合、その個々の成分に特有の性質に基づく相加的な効果を得ることはできない。

【0007】最高の性能を有するシリコーン、即ち、ポリジメチルシロキサン及びポリメチルフェニルシロキサンは、実際には、化粧料組成物中の重合体の大部分と非相溶性である。一方、これらの組合せが所望の性質を提供し得るためにには、これらの成分の混合物により、適用し、乾燥した後に、層化(stratification)が行われることが必要である。被膜形成性重合体は毛髪、まつげ、爪又は皮膚に直接接触する必要がありかつ良好な付着性を提供する必要があり、これに対して、シリコーンは毛髪、まつげ、爪又は皮膚にその特徴的な光沢、滑性、感触の柔軟性及び水に対する耐久性を提供するためには、好ましくは、表面に移行することが必要である。従って、被膜形成性重合体とシリコーンとを一つの組成物中で単に混合することにより、成分の良好な相溶性とその性質に基づく相加的効果とを同時に得ることは困難である。

【0008】これらの不利益を排除するために、マルチブロック(multiblock)重縮合生成物を使用することが知られている；このマルチブロック重縮合生成物はその重合体鎖が少なくとも1個のポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックから形成されておりそしてアニオン性基又はカチオン性基と少なくとも1個のポリシロキサンブロックを含有している。かかる重縮合生成物は欧州特許出願公開第0,636,361号明細書(EP-A-0636361)に記載されている。シリコーンについて特有の良好な表面特性を得るために、これらのマルチブロック共重合体はその重合体鎖中に多量のポリシロキサンブロックを含有していることが必要であるが、このことは種々の化粧料的用途に望ましい被膜形成性、特に、機械的特性を低下させるという欠点を有する(過度に柔軟な又はエラストマー状

被膜が形成される)。一方、この形式の共重合体はブソイドラテックス(pseudo-latex)の形で水性分散体中でのみ使用される；しかしながら、このことによって、この重合体を有機溶剤溶液又は有機溶剤-水混合溶液のごとき他の形式の組成物の形で使用する可能性、特に、リップスチック、耐水性マスカラ及びメーキャップパウダーのごとき無水組成物を調製するために使用する可能性が相当制限される。

【0009】

【課題を解決するための手段】今般、驚くべきことに、本発明者はポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックの少なくとも1種の反復により重合体鎖が形成されている新規な種類のブロック重縮合生成物を開発した。

【0010】本発明の重合体によれば毛髪、まつげ、爪及び皮膚に対する良好な付着性が付与される。本発明の重合体を使用した場合には水又は表面活性剤を含有する水の作用に対して高度の耐久性を示す付着層(deposit)又は被膜を得ることが可能である。更に、表面においては、これらの付着層はシリコーンの特性、即ち光沢、滑性、耐久性及び感触の柔軟性を示す。これらの付着層は、本発明の重合体を単独で使用した場合及び他の有機重合体と併用した場合に、有利な機械的特性を保持している。

【0011】シリコーングラフトを含有する本発明のポリウレタン及び/又はポリ尿素重縮合生成物を使用することにより、ポリウレタン及び/又はポリ尿素の被膜形成特性とシリコーンの表面特性との良好な相加的効果を得ることが可能である。

【0012】シリコーンブロックを有する従来のポリウレタン及び/又はポリ尿素重縮合生成物と比較して、本発明の重縮合生成物はシリコーンによって付与されるかつ実質的に改善された表面特性、例えば、光沢、滑性、感触の柔軟性及び水に対する耐久性も有しており、しかも、重合体の被膜形成性は損なわれていない。

【0013】本発明のブロック重縮合生成物は同一の組成物中に存在する慣用のシリコーン及び/又は他の追加的な有機重合体と相溶性であるという利点を有する。本発明の重縮合生成物は、そのシリコーン-グラフト鎖(silicone-grafted chain)により、追加的な有機重合体と組合された慣用のシリコーンを相溶性にせしめる。

【0014】本発明の重縮合生成物はアニオン性、カチオン性、両性又はノニオン性でありかつ水溶性である。これらの重縮合生成物はその構造により、ブソイドラテックス(その定義は後記する)の形で水性分散体中で使用することが可能であるばかりでなしに、有機溶剤中の溶液としても使用することができ、それによって、化粧料組成物中で使用し得る可能性が増大している。

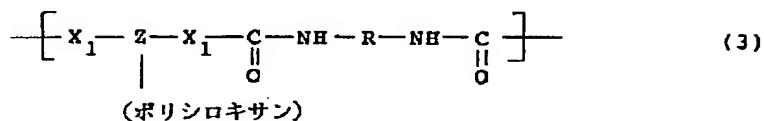
【0015】本発明のポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック重縮合生成物はその重合体鎖がポリシロキサン

グラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]-の少なくとも1種の反復によって形成されていることを特徴とする。シリコーン-グラフトポリウレタン及び/又はポリ尿素重締合生成物の数平均分子量は広い範囲、好ましくは2,000~500,000、より好ましくは3,000~150,000の範囲で変動し得る。

【0016】本発明の重締合生成物はマルチブロック重締合生成物であることが好ましく、その重合体鎖は、同様にノニオン性及び/又はアニオン性、カチオン性又は両性基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-の反復により、及び/又は、有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-の反復により形成される。

【0017】本発明の重締合生成物はその重合体鎖中にポリシロキサンブロック-[-L-]-の反復体も含有し得る。

【0018】本発明のマルチブロック重締合生成物の重合体鎖を形成する種々のブロック、-[-M-]-、-[-N-]-、-[-G-]-及び-[-L-]-は不規則に(randomly)分布されていることが好ましい。



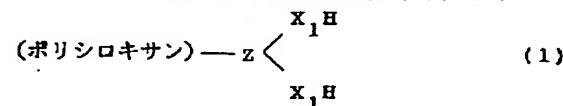
で表される、ポリシロキサンによってグラフトされているポリウレタン及び/又はポリ尿素配列の反復によって形成された重締合生成物が得られる。

【0022】式(1)、(2)及び(3)において、 x_1 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、Zは酸素、硫黄及び窒素のごときヘテロ原子の1個又はそれ以上を含有し得る3価の炭化水素基を表す。

【0023】上記と同一の工程で重合体鎖がポリシロキサンブロックの反復部分も含有するマルチブロック重締合生成物を得ることを希望する場合には、重合体鎖の両端にヒドロキシル又はアミン官能基を有するポリシロキサン重合体(即ち、 α 、 ω -ジヒドロキシポリシロキサン、 α 、 ω -ジアミノポリシロキサン又はアルコールアミンポリシロキサン)を、2種の反応性ポリシロキサンオリゴマーと反応させるのに十分な量のジイソシアネットと反応させる。

【0019】以下の記載、特に、以下に記載される式の定義の理解を容易にするために、最初に、本発明のブロック重締合生成物の一般的な合成方法を極めて一般的な表現で説明する。合成方法の詳細は後記する。同様に、ある種の基の意義及び種類及び他のパラメーターも後記する；従って、これらの詳細はこの概説部分には記載されておらず、極めて象徴的にかつ便宜的に記載されているに過ぎない。

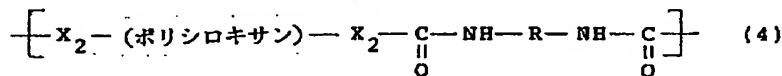
【0020】本発明の重締合生成物は、(i)式(1)：



で表される、ジオール又はジアミン官能基を一方の端部にだけ有するポリシロキサンオリゴマーと、(ii)式(2)：

$O=C=N-R-N=C=O$ (2)で表されるジイソシアネットとの間での慣用の重締合反応工程の少なくとも一つからなる方法によって調製し得る。

【0021】かくして、式(3)：

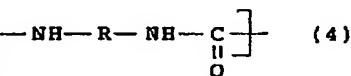


で表されるポリシロキサンブロックの反復部分を更に含有するマルチブロック重締合生成物が得られる。

【0025】ノニオン性基及び/又はイオン性基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]-の反復部分、及び/又は、有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-の反復部分によって重合体鎖を伸長させたマルチブロック重締合生成物を得ることを希望する場合には、予め得られた重締合生成物の重合体鎖を、ジオール及び/又はジアミン及び/又はアルカノールアミンから選ばれた(所望の最終鎖長を得るために選ばれた種々の量の)カップリング剤によりカップルすることにより、より長い重合体鎖を有するかつイオン性基及び/又はノニオン性基及び/

合生成物を得ることを希望する場合には、重合体鎖の両端にヒドロキシル又はアミン官能基を有するポリシロキサン重合体(即ち、 α 、 ω -ジヒドロキシポリシロキサン、 α 、 ω -ジアミノポリシロキサン又はアルコールアミンポリシロキサン)を、2種の反応性ポリシロキサンオリゴマーと反応させるのに十分な量のジイソシアネットと反応させる。

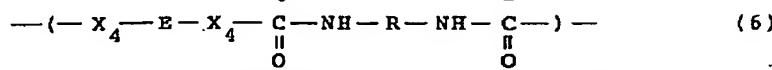
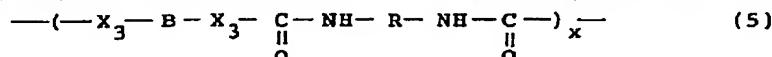
【0024】かくして、重合体鎖中に式(4)：



又は有機重合体のオリゴマーを含有する新しい重締合生成物を最終的に得る。

【0026】第2工程においては、カップリング剤(このカップリング剤は $OH-B-OH$ 、 NH_2-B-NH_2 、 NH_2-B-OH 、 $OH-E-OH$ 、 NH_2-E-NH_2 、 NH_2-E-OH と記号化することが好都合である)のアルコール及び/又はアミン官能基を、第1工程について述べたものと同一の反応機構に従って、前記で得られたシリコーン-グラフト重締合生成物によって重合体鎖の端部に担持されているイソシアネット官能基と反応させるか、又は、第1工程でジイソシアネットを化学量論的に過剰に導入した場合は、遊離のジイソシアネットによって担持されているイソシアネット官能基と反応させ、それによって、かく得られる新しい重締合生成

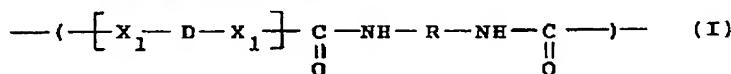
物の(より長い)重合体鎖中にウレタン単位及び/又は



(式中、 X_3 及び X_4 は-0-又は-NH-を表し、 x は反応に使用されたカップリング剤のモル数に実質的に相当する)で表され得るポリウレタン及び/又はポリ尿素型のブロックを生成させる。

【0027】上記したことから明らかなごとく、この方法により、式(3)のシリコーン-グラフトブロックの反復部分、場合により、ポリシロキサンブロック(4)の反復部分、及び/又は、式(5)及び/又は式(6)のポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックの反復部分によって形成されたマルチブロック重総合生成物が最終的に得られる。

【0028】式(5)に対応するカップリング剤(即ち、実際には基B)は化学的にアニオン化し得る(anionizable)か又はカチオン化し得る(cationizable)基、即ち、それぞれ、塩基を作らせたときにアニオン性基を生成する基(例えばカルボキシル基の場合)及び酸を作らせたときにカチオン性基を生成する基(例えば第3アミンの場合)を含有し得る。塩基によるアニオン化し得る基の中和又は酸によるカチオン化し得る基の中和は、使用

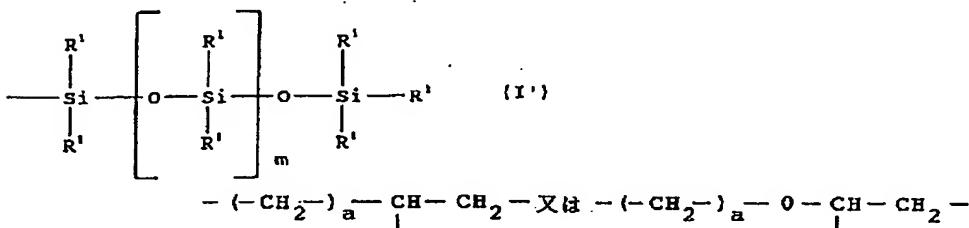


(式中、 X_1 は、別個に又は一緒に、-0-又は-NH-を表し、Dは式:



のセグメントであり、Zは酸素、硫黄及び窒素のごときヘテロ原子の1個又はそれ以上を含有し得る3価の炭化水素基であり、Qはポリシロキサンセグメントであり、R(これは特に前記したごときジイソシアネートの単位である)は脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基である)で表されるものであることが好ましい。

【0032】ポリシロキサンセグメントQは下記の一般式(I'):



(式中、aは1~10の整数を表す)のアルキル又はアルコキシ基から選ばれることが好ましい。

尿素単位の連続部分、即ち、式(5)及び(6):

される中和剤の量に応じて、部分的であるか又は全体的であるかのいずれかであり得る。

【0029】かくして、重総合生成物のイオン化し得る性質(そして、中和後にはイオン化された性質)により、対応するブソイドラテックスを調製する際に表面活性剤を使用することが不要になる[自己分散性(autodispersibility)]。これらのブソイドラテックスはかかるブソイドラテックスを調製する既知の慣用の方法により調製されるが、後に詳述するある種の特定の特徴を有する。特に、本発明のブソイドラテックスは、多かれ少なかれ、顕著なイオン的特性を有することを強調し得る。

【0030】式(6)に対応するカップリング剤(即ち、実際には基E)は重合体鎖の端部にジオール、ジアミン又はアルコールアミン官能基を有する有機重合体のオリゴマーである。

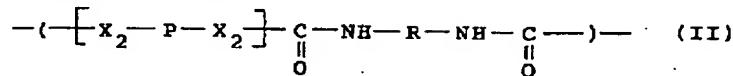
【0031】ポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-(-M-)は下記の一般式(I):

[式中、R¹は同一であるか又は異なるものであり、C₁-C₂₀-1価炭化水素基、ハロゲン化水素基又はパーアルゴゲン化基(これらの基はエチレン性不飽和部分を含有していないか又は実質的に含有していない)及び芳香族基から選ばれる;又は、ポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定した場合に、数平均分子量が300~50,000、好ましくは、500~20,000になるような整数である]で表されるものであることが好ましい。

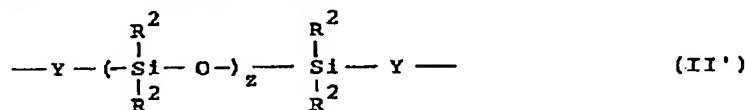
【0033】Zは下記の式:

【0034】本発明の範囲において適当なR¹は、特に、アルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロ

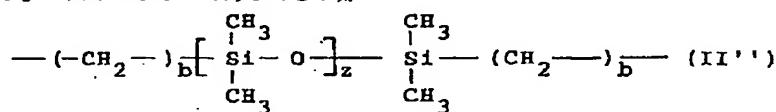
ビル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル及びオクタデシル基；シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基；アリール基、特にフェニル及びナフチル基；アリールアルキル基、特にベンジル及びフェニルエチル基；トリル基及びキシリル基である。本発明においては、重総合生成物が早期にそれ自体と架橋することを防止するために、ポリシロキサンセグメントが



(式中、Pはポリシロキサンセグメントであり； x_2 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、R(これは将に前記したごときジイソシアネートの単位である)は芳香族、脂肪族又は脂環族型のアルキレン基から選ばれた2

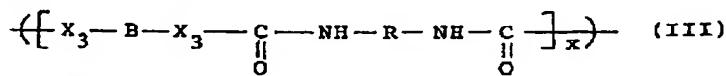


[式中、 R^2 は同一であるか又は異なるものでありかつ前記のR¹について定義したものと同一であり、Yは酸素、硫黄又は窒素のごときヘテロ原子の1個又はそれ以上を含有し得る2価の炭化水素基であり、zはポリシロキサンセグメントのGPCピークの頂部で測定した場合に、数平均分子量が300～50,000、好ましくは、500～20,000になるような整数である]で表されるものであることが好ましい。

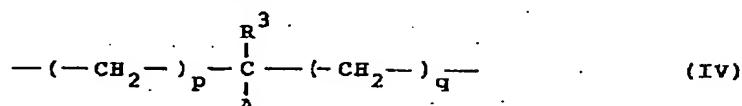


(式中、b及びzは前記の意義を有する)表されるものである。

【0039】本発明の重総合生成物の構造中に存在し得



[式中、 x_3 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、R(これは、式(I)の場合と同様、将に、総合反応を行うのに使用されたジイソシアネートの単位である)は式(I)のブロックについて定義したものと同一である；x(これは前記したごとく、重総合生成物を合成する方法で使用されたカップリング剤のモル数に実質的に相当する)は1～10、好ましくは、1～4の整数である；B(これは将に前記したカップリング剤によって提供される単位である)は、正又は負のイオン電荷を有する2価の炭化水素基であるか、又は、ノニオン性の2価の炭化水素基である]で表されるものであることが好ましい。



式:SiH又はSiR¹(R¹はエチレン性不飽和部分を有する基を表す)の単位を含有していないか又は実質的に含有していないことが重要であることに注意すべきである。

【0035】本発明で使用される重総合生成物の構造中に生成するポリシロキサンブロック-[-L-]について述べると、これらのブロックは式(II)：

価の基である)で表されるものであることが好ましい。

【0036】ポリシロキサンセグメントPは下記の一般式(II'')：

【0037】Yは式-(CH₂)_b- (bは1～10の整数を表す)のアルキレン基から選ばれることが好ましい。

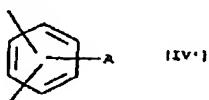
【0038】本発明の特に好ましい態様によれば、重総合生成物中に存在するポリシロキサンセグメントPは下記の一般式(II'')：

るポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]について、これらのブロックは下記の一般式(III)：

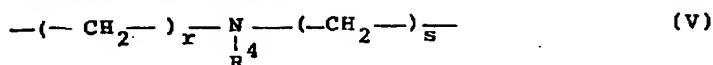
【0040】アニオン性基(即ち、負の電荷を有する基)を有する基Bは特に、1個又はそれ以上のカルボキシル官能基及び/又は1個又はそれ以上のスルホン酸官能基を有する基を担持している基である；上記のカルボキシル官能基及び/又はスルホン酸官能基は、後に詳述するごとく、無機又は有機塩基により部分的に又は全体的に中和される。

【0041】従って、カルボキシル官能基又はスルホン酸官能基を担持しているかつ本発明の範囲で使用するのに特に適当な2価基Bとしては、式(IV)：

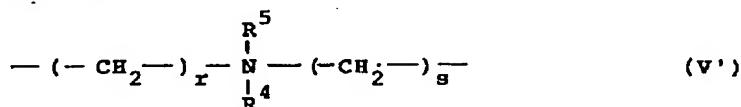
[式中、R³は直鎖又は分岐鎖C₁~C₃アルキル基を表し、Aはカルボキシル官能基(-COOH)又はスルホン酸官能基(-SO₃H)又は上記酸官能基の塩(それぞれ、カルボキシレート及びスルホネート官能基)を表し、p及びqは、同一であるか又は異なるものでありかつ1~5の整数を表す]の基、又は、式(IV⁻)：



(式中、Aは前記と同一の意義を有する)の基が挙げられる。



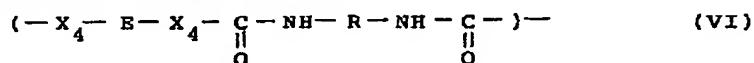
(式中、R⁴は直鎖又は分岐鎖C₁~C₄アルキル基を表し、r及びsは、同一であるか又は異なるものでありかつ1~10の整数を表す)の基が挙げられる。



[式中、R⁴は前記の意義を有し、R⁵は水素を表す(中和した場合)か又は直鎖又は分岐鎖C₁~C₁₀アルキル基又は芳香族環を表す(四級化した場合)か又はカルボキシレート基又はスルホネート基を担持している直鎖又は分岐鎖C₁~C₁₀アルキル基を表す(ベタイン化した場合)]で表される基になる。

ノニオン性基Bとしては、脂肪族、脂環族又は芳香族 α 、 ω -ジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及びシクロヘキサンジメタノールにより提供される単位又は脂肪族、脂環族又は芳香族 α 、 ω -ジアミン、例えばジアミノプロパンにより提供される単位、又は脂肪族、脂環族又は芳香族アルコールアミン、例えばアルカノールアミン(エタノールアミン)により提供される単位が挙げられる。

【0045】前記したBの意義において、式(III)のブロック-[-N-]-それ自体が反復している場合(xが1より



[式中、X₄は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し、R(これは、式(I)の場合と同様、将に、縮合反応を行うのに使用されたジイソシアネートの単位である)は前記の意義を有するものであり、E(これは将に前記オリゴマーカップリング剤によって提供される単位である)は、ポリエーテルのオリゴマーであるか、又は、脂肪族、脂環族及び/又は芳香族ジアシッドの1種又はそれ以上と脂肪族、脂環族又は芳香族ジオールの1種又はそれ以上との縮合により得られる脂肪族、脂環族及び/又は芳香族ポリエステルのオリゴマーであるか、又は、好ましくは親水性のポリエステルアミド又はポリアミン

れる。

【0042】カチオン性基(即ち、正の電荷を有する基)を有する基Bは、特に、第3アミン型の基を担持している基である;上記第3アミンは、後に詳述するごく、部分的に又は全体的に中和されているか(-NH⁺-単位が存在する場合)又は四級化されているか又はベタイン化(betainize)されている。

【0043】従って、カチオン化し得る第3アミン官能基を担持しているかつ本発明の範囲で使用するのに特に適当な2価基Bとしては、式(V)：

【0044】中和、四級化又はベタイン化された形においては、上記の基Bは下記の式(V')：

大きい場合)、重縮合生成物の最終的構造中に、2種又はそれ以上の異なる種類のB基、特に、ノニオン性B基とアニオン性基又はカチオン性基を担持している他のB基との組合せが存在し得る。同一の重合体鎖中にアニオン性Bとカチオン性Bとが共存することを回避することが好ましい。

【0046】本発明のマルチブロック重縮合生成物の重合体鎖の構造中に存在するブロック-[-N-]-は、剛性、極性及び場合により水中での分散を可能する高分子電解質特性を提供するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックである。

【0047】本発明のマルチブロック重縮合生成物の重合体鎖の構造中に存在し得るかつ有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]-に関しては、これらのブロックは一般式(VI)：

のオリゴマーである]で表されるものであることが好ましい。

【0048】ポリエーテルの例としてはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体及びポリオキシテトラメチレンが挙げられる。ポリエステルの例としてはポリ-ε-カブロラクタムが挙げられる。

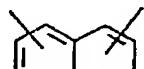
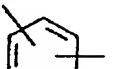
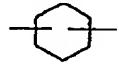
【0049】式(VI)のブロック-[-G-]-は反復されるので、種々の種類のEが最終重合体中に形成される。

【0050】オリゴマーEの各々の鎖長は、GPCピークの頂部で測定して、その平均分子量が好ましくは300~70,

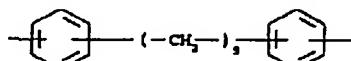
000になるようなものである。

【0051】オリゴマーセグメントEは重合体鎖上にイオン化性グラフトを含有するか又は重合体鎖中のイオン化性基を含有し得る。

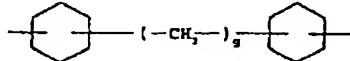
【0052】本発明のマルチブロック重縮合生成物の重合体鎖の構造中に存在するブロック-[-G-]も、剛性、



又は



又は



又は



(式中、gは0~3の整数であり、hは1~20、好ましくは、2~12の整数である)で表される基を挙げることができる。

【0054】前記式の範囲内に存在する特に好ましい2価基Rとしては、ヘキサメチレン、4,4'-ビフェニレンメタン、2,4-及び/又は2,6-トリレン、1,5-ナフチレン、p-フェニレン、4,4'-ビスシクロヘキシルメチレン基及びイソホロンから誘導される2価基を挙げることができる。

【0055】本発明による好ましいブロック重縮合生成物は、その重合体鎖がシリコーングラフトを担持している配列(ブロック)-[-M-]の少なくとも一種、及び、ポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]及び/



[式中、 x_3 は、別個に又は一緒に、-O-又は-NH-を表し；Rは、脂肪族、脂環族又は芳香族型のアルキレン基から選ばれた2価の基を表し；xは1~10の整数であり；基Bは、同一であるか又は異なるものでありかつ α 、 ω -ジオール、 α 、 ω -ジアミン及び脂肪族、脂環族又は芳香族アルコールアミンによって提供される単位から選ばれたノニオン性基を担持している2価の炭化水素基であるか又は、基Bは一個又はそれ以上のカルボキシル官能基及び/又は1個又はそれ以上のスルホン酸官能基を有するアニオン性基(上記カルボキシル官能基及び/又はスルホン酸官能基は無機又は有機塩基により部分的に又は全体的に中和されている)を担持している2

極性及び場合により水中での分散を可能とする高分子電解質特性を提供するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロックである。

【0053】最後に、本発明において特に好ましいかつ前記式(I)~(VI)のブロックの定義中に包含される基Rとしては、式:

又はポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]の少なくとも一種の反復により形成されており、これらのブロックは、剛性を提供しつつ水中への分散を可能にすること(アソイドラテックス)を特徴とする。

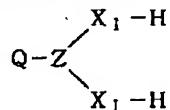
【0056】前記ごときポリシロキサングラフトを有するポリウレタン及び/又はポリ尿素型の本発明の重縮合生成物の幾つかは新規化合物であり、本発明の一部を構成する。これらのポリシロキサングラフトを有するポリウレタン及び/又はポリ尿素型重縮合生成物は、重合体鎖が、ポリシロキサングラフトを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-M-]の少なくとも一種の反復、及び更に、(i)下記の一般式(III):

価の炭化水素基であるか、又は、基Bは、第3アミン基(この第3アミン基は、部分的に又は全体的に、無機又は有機塩基により中和されているか又は四級化されているか又はベタイン化されている)を担持している2価の炭化水素基である]で表されるポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-N-]の反復；及び/又は(ii)有機重合体のオリゴマーを含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック-[-G-]の反復；及び/又は(iii)ポリシロキサンブロック-[-L-]の反復；により形成されていることを特徴とする。

【0057】本発明の範囲内で用いたブロック重縮合生成物の合成法を以下により詳細に記載する。一般的な特

徴としては、この方法は本明細書の当初に既に示した方法に対応する。

【0058】有機溶剤中で次式：



(式中Q, Z及び X_1 は前述の意義を有する)の末端ジオール官能基含有ポリシロキサンオリゴマー及び/又は末端ジアミン官能基含有ポリシロキサンオリゴマーを次式：



(式中Rは前述の意義を有する)のジイソシアネートと反応させる。

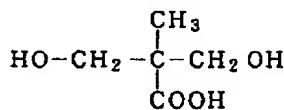
【0059】ポリシロキサンブロック単位ー[ーLー]ーを含有してなる最終的に得られる重縮合生成物が望ましいならば、十分な量のジイソシアネートと同時に、次式：



(式中 X_2 及びPは前述の意義を有する)の α , ω -ジヒドロキシー及び/又はジアミノー及び/又は-アミノヒドロキシーポリシロキサンの反応を、場合によっては錫塩型触媒の存在下に40~100°Cの範囲の温度で攪拌しながら行なう。

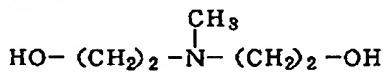
【0060】この反応中に、ジイソシアネートは純粋な形であるいは好ましくは合成法に用いたのと同じ有機溶剤中の50%溶液として用い得る。

【0061】ジイソシアネートが反応性の高い芳香族ジイソシアネートであるならば触媒は使用しない。ジイソ



のジメチロールプロピオン酸を用いるのが有利である。

【0067】カチオン系重合体が望ましい最終生成物であるならば次式：



のN-メチルジエタノールアミンを用いるのが有利である。

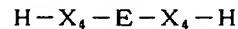
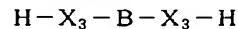
【0068】1種のカップリング剤又はカップリング剤の混合物を一旦装入したからには、攪拌しながら且つ用いた溶剤の沸点に好ましくは等しい温度でカップリング反応を約1時間行なわせる。

【0069】次いで完全な連鎖結合反応を達成するのに触媒を添加する。この触媒は前述の如き錫塩であるのが好ましい。

【0070】この混合物を次いで、再び約8時間攪拌しながら40~100°Cの温度で反応させる。

シアネートが脂肪族又は脂環式ジイソシアネートであるならば、ジブチル錫ジラウレート又は2-エチルヘキサン酸錫の如き錫塩を好ましくは触媒として用いる。

【0062】ポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック単位ー[Nー]ー及び/又はー[Gー]ーを含有してなる最終的に得られる重縮合生成物を得るのが望ましいならば、別の工程で、前もって得られた重縮合生成物の連鎖を次式：



(式中B, E, X_3 及び X_4 は前述の意義を有する)のジオール及び/又はジアミン及び/又はアルコールアミン及びこれらの反応剤の混合物によって結合(カップル)させる。

【0063】カップリング剤は、第1の工程の溶剤と同じであるか又は当初の溶液と相溶性である溶剤に溶かした好ましくは濃厚な溶液(好ましくは50重量%に等しいか又はそれ以上)として反応媒質に装入する。次いでカップリング反応を40~100°Cの温度で少なくとも2時間実施させる。

【0064】第1の工程を行なった時に、連鎖延長に必要な量のジイソシアネートを装入するか又はさもなければこの量は当初から既に存在するものである。

【0065】ブロック単位ー[Nー]ーを得るには、非イオン系カップリング剤とイオン化し得るカップリング剤との混合物の形でカップリング剤 $H - X_3 - B - X_3 - H$ を用いるのが好ましい。

【0066】アニオン系重合体が望ましい最終生成物であるならば、アニオン性カップリング剤として次式：

【0071】これらの工程で用いた有機溶剤はアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン及び1,2-ジクロロエタンよりなる群から好ましくは選ばれ、これらの溶剤はイソシアネート基に関しては不活性であるものである。

【0072】前記の方法を用いるという技術範囲内で、特に好ましいジイソシアネートはジフェニルメタン4,4'ジイソシアネート及びメチレンビスジクロヘキシル4,4'ジイソシアネートから個々に又は混合物として選ばれ、しかも特に好ましいカップリング剤はジメチロールプロピオン酸、N-メチルジエタノールアミン、1,3-ジアミノプロパン及びエタノールアミンから個々に又は混合物として選ばれ、酸性カップリング剤/アミンカップリング剤の混合物の使用可能性が不適当であることは勿論理解されるものである。

【0073】第2工程の反応が完了するにつれて、均質な媒質として反応物を残留するのが必要である。この目

的のため別の溶剤を更に添加でき、この別溶剤は例えば、反応媒質を均質とさせるのに十分な程に低い量でジメチルホルムアミド又はN-メチルピロリドンであり得る。

【0074】得られた最終重合体を有機溶剤中の溶液の形で用いる時は、形成された重合体を、非溶剤中で沈殿させしかもかくして得られた沈殿物を乾燥させることにより精製する。次いで最終的に精製された重合体を化粧料用途に選んだ1種以上の溶剤に溶解させ得る。

【0075】得られた最終的な重縮合生成物を水性分散物(アソイドラテックス)の形で用いる時は、例えばシクロヘキサンの如き非極性溶剤中で精製できしかも以下に記載される方法により製造できる。

【0076】用語「アソイドラテックス」は本発明によるとしかも一般に許容されている用語と合致して、前述した如き重縮合生成物の微粒子、一般には球状の微粒子よりなる安定な水性懸濁物を記載するものであり、これらの微粒子は既に合成された状態での重縮合生成物を適当な水性相に分散することによって得られたものである。

【0077】用語「アソイドラテックス」は「ラテックス」又は「合成ラテックス」なる表現と混同すべきでない。ラテックス又は合成ラテックスは実際上アソイドラテックスと同様に重合体又は重縮合生成物の粒子よりなる水性懸濁物であるが、但し該粒子は通常適当な水性相中で1種又はそれ以上の単量体の乳化重合によって又はそれぞれ重縮合によって直接得られた粒子である。

【0078】特に、「ラテックス」の合成は表面活性剤の使用を必らず伴なうものであり、該表面活性剤は次いで最終懸濁物中に常に見出されるものである。

【0079】水に分散させるのに適当である本発明の重縮合生成物は、その連鎖が十分な程度にまでイオン化し得る基を含有してなるポリウレタンブロック単位及び/又はポリ尿素ブロック単位-[-N-]-及び/又は-[-G-]-から形成された重縮合生成物である。

【0080】本発明によると、場合によっては精製されたこれらの重縮合生成物は、適当な中和剤の使用で中和された該重縮合生成物の固体粒子から形成される安定なアソイドラテックスの製造に次後に使用でき、前記の中和剤は前述の如き基B及び/又は基Eが例えばスルホン酸及び/又はカルボン酸官能基の如きアミオン性官能基を担持する時は有機塩基又は無機塩基であることができ、あるいは前記の基B及び/又は基Eが、第3級アミンの第4級化を特に実施する目的で、例えば第3級アミン官能基の如きカチオン性官能基又はさもなければアルキルハライドを担持する時は有機酸又は無機酸であることができる。本発明によると、中和の程度は10~100%、好ましくは20~100%であり得る。

【0081】アソイドラテックスを製造する慣用の方法は、水溶性であるか又は部分的に水溶性である有機溶剤

中に水不溶性重合体を溶解させ、重合体粒子の有効な安定化を達成する目的でかくして得られた有機重合体溶液に1種の表面活性剤、表面活性剤混合物又は保護コロイド重合体又はさもなくば1種以上の表面活性剤/保護コロイド重合体混合物を装入し、次いでかくして得られた分散物を攪拌しながら水に分散(乳化)させ、続いて真空中での蒸発により有機溶剤を除去して1種以上の表面活性剤及び/又は保護コロイド重合体で被覆した重合体粒子の水性懸濁物を得ることに在るが、かゝる慣用の製造方法とは対照的に、本発明の範囲内で用いたポリウレタン/ポリ尿素重縮合生成物は該重縮合生成物に水への1種の「自己分散性」を付与する部分的に又は完全に中和したイオン性官能基を含有する故に、該重縮合生成物によって、何れかの親水性安定剤、何れかの表面活性剤又は何れかの保護コロイドの不在下でも特に安定なアソイドラテックスを得ることができる。

【0082】ポリウレタン/ポリ尿素重縮合生成物を中和するのに用いるのが適当である中和剤の種類は、この生成物が担持するイオン性官能基の性状に応じて左右されるものであることは言うまでもない。

【0083】前記の重縮合生成物が例えばスルホン酸又はカルボン酸官能基の如きアミオン性官能基を含有してなる時は、中和剤は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はアンモニアの如き無機塩基あるいは特に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン(TIPA)、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリス(2-ヒドロキシ-1-プロピル)アミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール(AMPD)及び2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオールから選んだアミノアルコール又はさもなくばリシンの如きジアミンの如き有機塩基であることができる。

【0084】前記の重縮合生成物が第3級アミン型のカチオン性官能基を含有しているときは、中和剤は塩酸の如き無機酸又は乳酸、グリコール酸又はマンデル酸の如き有機酸であり得る。中和剤はまた第3級アミン官能基の第4級化剤、例えばアルキルハライド特にヨウ化メチル又は臭化エチルであり得る。

【0085】中和は、特定量の中和剤の添加によって有機溶剤中のポリウレタン/ポリ尿素重縮合生成物の溶液中でその場で行なうことができるあるいはエマルジョンの製造中に行なうことができ、この場合の中和剤はエマルジョンの水性相中にあるものである。

【0086】用いた有機溶剤は、水の沸点よりも低い沸点の揮発性溶剤又はかゝる溶剤の混合物でなければならず、しかも更には水と相溶性又は部分的に相溶性でなければならない。かゝる有機溶剤はアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、イソプロパノール及びエタノールから好ましくは選

ばれる。

【0087】部分的に中和した、シリコーングラフト結合したポリ尿素/ポリウレタン重結合生成物を有機溶剤中で得た後に、有機相の次後の蒸発を促進させる機能を有する消泡剤を場合によっては含有する適量の水を、得られた有機溶剤中に搅拌しながらそゝぐことによりエマルジョンを次いで製造する。

【0088】前述した如く本発明方法の1つの変更例によると、所要量の中和剤を含有する水溶液中にそゝぐことによりエマルジョンを実際に生成する間に重結合生成物のイオン性官能基の中和を行なうことができる。

【0089】エマルジョンを形成する間に、解膠羽根を備えたモリツ(Moritz)、ウルトラーツラックス(Ultra-Turrax)又はライネリ(Raineri)型の剪断分散機の助けを借りて搅拌を行なうのが好ましい。

【0090】かくして得られたエマルジョンは、表面活性剤を用いる必要なしに、ポリウレタン/ポリ尿素重結合生成物のイオン性基が水との界面に定位するようになりしかも静電的な反撲により小滴を凝集しないように保護する程度まで特に安定である。

【0091】室温～約70°Cの温度でエマルジョンの形成後に、有機溶剤が完全に除去されてしまうまで有機溶剤の蒸発を減圧下に次いで行ない、この蒸発はわずかに加熱しながら行なうのが好ましい。

【0092】かくして得られた最終生成物は、何れかの表面活性剤又は何れか別の親水性安定剤が存在しないが高度に安定性であるアソイドラテックスであり、即ちフィルム形成性のシリコーングラフト結合したポリウレタン/ポリ尿素重結合生成物の粒子の水性分散物である。

【0093】アソイドラテックスを形成する粒子の平均寸法及び該粒子の多分散度は、アソイドラテックスの製造中に重結合生成物、有機溶剤及び水のそれぞれの割合を変化させることによりあるいは中和の程度又は中和剤の種類を変化させることにより調節できる。

【0094】前記の製造法によってかくして得られたアソイドラテックス並びに前記の方法は本発明の更なる要旨を成すものである。

【0095】本発明の範囲内で用いたアソイドラテックスの特定の具体例によると、該アソイドラテックスを形成する粒子の平均寸法は5～400ナノメートルであり、好ましくは10～250ナノメートルである。

【0096】擬似弾性体光散乱によって測定したアソイドラテックス粒子の寸法多分散性は一般に0.5以下であり、好ましくは0.3以下である。

【0097】本発明の主たる要旨は、化粧料又は皮膚科用組成物の製造にシリコーングラフト結合部含有ブロック型重結合生成物又は前記した如くそれらのアソイドラテックス形を用いることに在る。

【0098】それ故本発明の化粧料又は皮膚科用組成物は水性分散物の形で提供できしかもアソイドラテックス

の形で本発明の重合体を含有できる。

【0099】この型式の組成物は、連鎖がイオン性基を含有するポリウレタン及び/又はポリ尿素ブロック単位よりなる本発明の多重ブロック型重結合生成物に特に好適である。

【0100】本発明の化粧料又は皮膚科用組成物は有機溶剤に溶かしたシリコーングラフト結合済み重結合生成物の溶液の形で、あるいは有機溶剤中のシリコーングラフト結合済み重結合生成物の溶液を水に入れた「エマルジョン」又は分散物の形で、あるいはさもなければシリコーングラフト結合済み重結合生成物の水性-有機溶液の形で提供できる。

【0101】化粧料上又は皮膚科的に許容できる、本発明のシリコーングラフト結合済み重結合生成物用の有機溶剤例えはエーテル型の有機溶剤を用いるのが好ましい。

【0102】選択した用途の種類に応じて、1種の水混和性溶剤又はさもなくば水混和性溶剤の混合物を用いることができ、混合物中の該溶剤の1方又は希釈剤の機能を有するものであり水が蒸発する前に蒸発して、処置した角質材料に施用した処方物の乾燥期間に亘って水の存在下でも該重合体を溶剤に溶解させ得るものである。挙げ得る水混和性溶剤にはジメトキシエタン及びジメトキシエタン/ジエトキシエタン混合物がある。

【0103】水に非混和性である、本発明の重合体用の溶剤又は溶剤の混合物例えはジエトキシエタンも選択できる。想定される組成物が所与の用途に水の存在を必要とするならば、重合体の有機溶液は、水性相に存在する表面活性剤及び/又はゲル化剤の如き安定剤を用いて水に分散又は乳化させ得る。この場合、重合体を溶解するのに用いた有機溶剤の1方は水の沸点より高い沸点を有するのが好ましい。特に、ジエトキシエタンを用い得る。

【0104】それ故本発明の組成物は、出会う用途の如き種々の用途に対して例え毛髪の手入れ、メーキャップ又は皮膚の手入れの分野あるいはフィルム形成性物質の使用が望まれる又は望ましい何れか別の化粧料分野で、前記した如き重合体を化粧料上許容し得るビヒクリ中に含有する。前記のフィルム形成性物質は特に有利である特性を有するものであり、特にそれらのフィルム形成特性及びシーン光沢特性、外部からの薬剤の作用下でも長期に亘ってこれらの特性を保持する能力(永続性)及びまた柔軟性、潤滑性及び耐磨耗性の特性によって有利である。

【0105】本発明が好ましくは狙いとする用途及び該用途で得られた種々の有利な効果のうちで、特に次の例を挙げ得る：

(イ) 毛髪の手入れ生成物の分野(毛髪の洗浄、処理及び美化用)。該分野では特にエーロゾル、フォーム、シャンプー、コンディショナー、スタイリング又は処理用

ゲル又はローション、毛髪成形用又は毛髪セット用又はさもなくば固定用ローション又はラッカーの形での本発明の組成物によって、毛髪に光沢、柔軟性、スタイリングの容易さ（組成物の施用時に毛髪が個々別々に分離するという現象）、より良い感触及びこれらの特性の永続性（即ち外部からの薬剤の作用下でさえ長期の保持力を有する）を付与することができる。

【0106】(ロ) メーキャップ生成物の分野、特に爪及びまつ毛をメーキャップする生成物の分野。該分野ではマニキュア、マスカラ又はアイライナーの形での本発明の組成物は例えばまつ毛メーキャップの場合には毛髪の処理について前述したのと同じ利点を提供することができ、しかもマニキュア（組成物は単独のフィルム形成剤として又はフィルム形成用の添加剤として用いることができる）の場合には光沢、爪のより良い湿潤性、マニキュアフィルムの永続性及び洗浄下でのその光沢の永続性、より良い耐磨耗性（表面の潤滑によりスリップ特性が提供される）及びより良い剛性を提供することができる。

【0107】(ハ) 皮膚の手入れ生成物の分野、特にクリーム、ミルク、ローション、マスク、セラ(sera)、日焼け手入れ生成物の分野。本発明の組成物は特に光沢、より良い湿潤性及び水での洗浄に対する耐性を提供することができる（日焼け手入れ生成物）。

【0108】化粧料組成物中のフィルム形成性重合体の割合は一般に組成物全重量の0.5~50%、好ましくは1~20%である。マニキュアの場合にはこの割合は一般に25重量%より大きいか又はこれに等しい。

【0109】本発明の組成物は勿論これらを特定の化粧料用途に許容させるのに意図した種々の助剤を追加的に含有できる。

【0110】本発明の組成物はUV-A又はUV-B又は広域バンドの遮光剤を含有できしかもかくして日焼け止め生成物として用い得る。

【0111】本発明の組成物は更に脂肪、有機溶剤、増粘剤、軟化剤、消泡剤、加温剤、保湿剤、処置剤（毛髪減損防止剤、フケ防止剤等）、制汗剤、アルカリ性化剤、染料、顔料、香料、防腐剤及び組成物がエーロゾル形である時の噴射剤から選んだ慣用の化粧料添加剤を含有できる。

【0112】本発明の組成物は化粧品に従来から用いられているシリコーン類及び／又はポリウレタン又はポリ尿素と混和性であるアニオン系、非イオン系又は両性有機重合体を追加的に含有できる。本発明の重縮合生成物の構造中にシリコーングラフト結合部が存在するとこれらの重合体とシリコーン及び有機重合体添加剤との良好な混和性を得ることができ、これらの相互の混和性は本発明の重合体の不在下では一般に疑問である。

【0113】脂肪性物質としては、更に詳しく言えば油又はワックス又はこれらの混合物、脂肪酸、脂肪アルコ

ール、脂肪酸エステル例えはC₆~C₁₈脂肪酸トリグリセリド、石油ゼリー、パラフィン、ラノリン又は水素添加したラノリン又はアセチル化したラノリンを用いることができる。

【0114】挙げ得る油類には、鉱物油、動物油、植物油又は合成油があり、しかも特に流動パラフィン、パラフィン油、ヒマシ油、ジョジョバ油、ゴマ油、シリコーンゴム及びシリコーン油及びイソパラフィンがある。

【0115】特に挙げ得る動物ワックス、化石ワックス、植物ワックス、鉱物ワックス又は合成ワックスは蜜ロウ、カルナバロウ、キャンドリロウ、オゾケライト、微結晶ワックス及びシリコーンワックス及びシリコーン樹脂である。

【0116】挙げ得る増粘剤には次の成分がある：

(1)改質セルロース例えはヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びカルボキシメチルセルロース。カルボキシメチルセルロースとしてはアメルコール(Amercol)社により「セロサイズQP44001H」の名称で市販されるゴムを特に挙げ得る。

(2)カロブゴム、グアーゴム、メイホール(Meyhall)社により「ジャガーC-13-S」の名称で市販される第4級化グアーゴム、ヒドロキシプロピルグアーゴム及びキサンタンゴム。

(3)グッドリッチ社からの「カルボボール」等級品の如き架橋したポリアクリル酸。

(4)ヒスパノキミカ又はガージアン社により「ヒスバゲル」又は「ルプラゲル」の名称で市販されるポリグリセリル(メタ)アクリレート重合体。

(5)ポリビニルヒロリドン。

(6)ポリビニルアルコール。

(7)ヘキスト社により「PAS 5161」又は「ボゼボールC」の名称で市販される架橋済みアクリルアミド及びアンモニウムアクリレート重合体、セビック社により「セビゲル 305」の名称で市販される、部分的に中和した又は完全に中和した架橋済みアクリルアミド及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸重合体、アライドコロイド社により「サルケアSC95」の名称で市販される架橋済みアクリルアミド及びメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド重合体、あるいは

(8)アライドコロイド社により「サルケアSC95」の名称で市販される、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドの架橋済みホモ重合体。

【0117】次の実施例により本発明を示すが、但しこれらの実施例は本発明を何ら限定するものでないことを理解すべきである。

【0118】

【実施例】シリコーングラフト結合したポリウレタン及び／又はポリ尿素ブロック型重縮合生成物を形成する合

よりなる。反応混合物を1時間65°Cで反応させた。

【0127】次の実施例用に、2種の同一の重合体の合成を行なった。

【0128】実施例4

本実施例では、実施例3で製造した重合体からエマルジョンを製造した。実施例3の2種の合成物の1方は合成溶液を水中で沈澱させることにより精製した。乾燥後に10の酸価I_Aを有する重合体115gをかくして得た。得られた重合体100gをジメトキシエタン(沸点85°C)とジエトキシエタン(沸点125°C)との50:50重量混合物に溶解させて重合体の25%溶液を形成した。2-アミノ-2-メチルプロパノール(以下ではAMPと記載する)を用いて溶解した重合体を該重合体の酸価に応じて70%の中和度にまで中和した(即ち1.11gのAMP使用)。

【0129】この溶液を次の如く水中に自己乳化させた。ウルトラツラックス型の剪断分散機を用いて有機溶液を激しく攪拌し、50mlの水に溶かした1.11gのAMPを連続的に少量ずつ添加し、次いで該混合物をウルトラツラックス分散機で連続的に且つ激しく攪拌しながら500gの脱イオン水の添加により希釈した。かくして12%の固形分含量のエマルジョンを得た。このエマルジョンは回転蒸発器上で25%の固形分含量にまで濃縮せ得る。このエマルジョンに非イオン系で水溶性の爪手入れ用活性剤を配合することにより、保護フィルム(被膜)を与える爪の手入れ基剤を成す処方物を得た。同様にして、このエマルジョンは5%の重合体の最終固形分含量にまで水で希釈させた後には毛髪の造形用組成物を構成

し、これを湿った毛髪に施用し次いでエマルジョンの施用後にヘアドライヤーで乾燥させた。

【0130】実施例5

本実施例では実施例3の別の合成で得た重合体からブソイドラテックスを製造した。24%の重合体濃度でしかも重合体の酸価I_Aが10である、450gの合成溶液をビーカーに装入した。ウルトラツラックス型分散攪拌機を用いてこの溶液を激しく攪拌した。重合体の50%を中和するため、50mlの脱イオン水に入れた0.85gのAMPの溶液を少量ずつ装入した。ウルトラツラックス型分散攪拌機を用いて連続的に且つ激しく攪拌しながら900gの脱イオン水を徐々に添加することによりエマルジョンを希釈した。かくして得られたエマルジョンを回転蒸発器上で濃縮して有機溶剤(THF)と水の一部とを除去した。かくして37%の固形分含量を有する安定なブソイドラテックス350gが得られ、これは次の特性を有した:

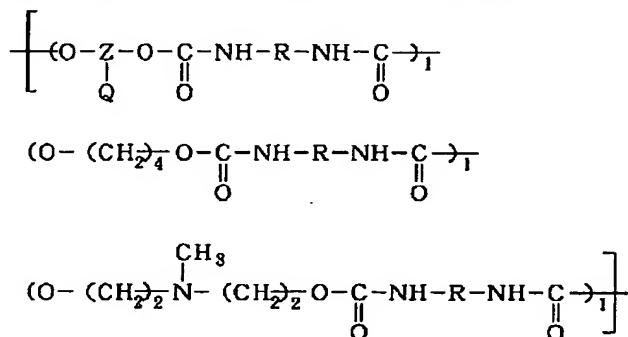
平均粒度 180nm

寸法多分散性 <0.1

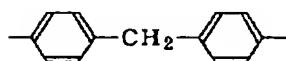
これらの粒度はコウトロニックス(Coutronix)社からのコウルターN 4 SD上で擬弹性体光散乱により測定した。

【0131】実施例6

本実施例では次の成分: 1モルのX 22176DX、1モルの1,4-ブタンジオール(カップリング剤)、1モルのN-メチルジエタノールアミン(以下MEAと記載; カップリング剤)、3モルのMDIの反応に対応して次の理論構造式:



(但しRは



を表わす)の重縮合生成物を製造した。

【0132】重合方法は次の成分:

100gのオリゴマーX 22176DX

120gのTHF

17.9gのMDI

を用いて実施例1と同じ条件下で行なった。反応は65°Cで3時間行なった。

【0133】次いで、カップリング剤の混合物の溶液を65°Cで攪拌しながら反応媒質に装入し、この溶液は次の

成分: 2.145gの1,4-ブタンジオール、2.84gのN-メチルジエタノールアミン(MEA)、200gのTHFよりなる。該混合物を65°C 1時間で反応させた。次後の反応はカップリングのため実施例1の方法と同一である。この重合体の2種の合成を行なった。

【0134】実施例7

本実施例では実施例6の最初の合成からの重合体を用いてブソイドラテックスを製造した。27%の重合体即ち123gの重合体を含有する前記合成からの溶液455gをビーカーに装入し、この溶液をウルトラツラックス分散機を用いて激しく攪拌した。次の成分:

11.6gの2M HCl

50mlの脱イオン水

よりなる溶液（そのアミン価に応じて重合体を100%中和するため）を少量ずつ攪拌しながら反応媒質に装入した。尚激しく攪拌しながら500gの脱イオン水を添加した。次いで得られたエマルジョンを回転蒸発器上で濃縮して有機合成溶剤（THF）を完全に除去し且つ水中の生成物を濃厚にした。27%の最終固形分含量を有するプロソイドラテックスがかくして得られ、これは次の特性を有する：

平均粒度：100nm

寸法多分散性：0.14

【0135】実施例8

本実施例では実施例6の別の合成からの重合体を用いて

実施例5のプロソイドラテックス

セルボ社により「SER AD FX1100」の名称で市販される

非イオン系ウレタン会合増粘剤

顔料

水

得られたマニキュア液（爪ワニス）は高度に耐水性であり、被膜は水中で1時間攪拌後でも破損せずに完全なまゝである。得られた被膜は薄片にはげることなく爪のケラチンに適宜に接着し、粘着性でなく耐引摺性である。本発明により得られたマニキュア液は爪に容易に施用で

成分A：

トリエタノールアミンステアレート	11.8g
蜜ロウ	5g
カルナバロウ	3g
パラフィン	1g

成分B：

黒色の酸化鉄	5g
--------	----

成分C：

アラビアゴム	2g
アメルコール社により「セロサイズQP」の名称で市販されるヒドロキシエチルセルロース	1.2g

成分D：

実施例5のプロソイドラテックス	5gの活性物質
防腐剤	必要量
水	全体を100gにする必要量

このマスカラは成分Aを85°Cに昇温させ、成分Bを添加し、タービン型攪拌機を用いて該混合物を攪拌することにより得られた。製剤用の水を次いで沸点に生起させ、防腐剤を添加し、続いて85°Cで成分Cを添加した。次いで得られた水性相（85°C）を、乳化のためタービン型攪拌機を用いて攪拌しながら成分A（85°C）に添加してか

成分A：

グリセロールステアレート	3g
I C I社により「トゥイーン20」の名称で市販される、ラウリン酸とソルビトールとのエステルと、ラウリン酸と、20モルのエチレンオキシドでエトキシル化したソルビトールとの混合物	3.7g

エマルジョンを製造した。重合体は水中での沈澱により精製し、乾燥した。100gの重合体をジメトキシエタン／ジエトキシエタンとの50：50重量混合物中に25%の濃度にまで溶解した。得られた溶液をウルトラツラックス分散機を用いて攪拌した。

次の成分：11.6gの2M HCl及び50mlの脱イオン水よりなる溶液を少量ずつ添加し、次いで500gの脱イオン水を用いて徐々に希釈して12%の固形分含量の安定なエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを水で5%の濃度に希釈した時には、毛髪造形ローション用の処方物が得られた。

【0136】実施例9

次にマニキュア用の処方例を示す。

25gの活性物質

0.3g

1g

全体を100gにする十分量

きしかもきわめて良好な光沢と満足な保持力を追加的に呈するものである。

【0137】実施例10

本実施例はマスカラ用の処方物を例証する。

ら、最後に成分Dのプロソイドラテックスを30°Cで添加し、櫛形攪拌機を用いて該混合物を攪拌した。

【0138】実施例11

本実施例はマスカラ用の別の組成物を例証する。このマスカラは実施例10に示したのと同じ方法により製造するが、但し次の成分を用いる：

I C I 社により「スパン60」の名称で市販される ステアリン酸とソルビタンとのモノエステル	5.6g
蜜ロウ	6g
カルナバロウ	1.8g
パラフィン	7.8g

成分B:

黒色の酸化鉄	4.5g
--------	------

成分C:

アメルコール社により「セロサイズQP」の名称で 市販されるヒドロキシエチルセルロース	1.5g
---	------

成分D:

実施例7のプソイドラテックス	20g
防腐剤	必要量

水 全体を100gにする必要量

【0139】実施例12

シャンプー

実施例5のプソイドラテックス	5gの活性物質
ナトリウムラウリルエーテルサルフェート	15g
キメックス社により「キメキサン(Chimexane) HC」 の名称で市販される32%水溶液中のココイルベタイン (cocoyl betaine)	3gの活性物質
芳香剤、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

【0140】

シャンプー

実施例7のプソイドラテックス	5gの活性物質
ナトリウムラウリルエーテルサルフェート	15g
32%水溶液中のココイルベタイン	3gの活性物質
芳香剤、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

【0141】

毛髪造形ローション

実施例5のプソイドラテックス	5gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

シャンプー後にこの組成物を毛髪に施用すると、髪型に良好な形状保持を与え且つ毛髪に優れた光沢を付与する。

毛髪造形ローション

実施例7のプソイドラテックス	5gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

シャンプー後にこの組成物を毛髪に施用すると、髪型に良好な形状保持を与え且つ毛髪に優れた光沢を付与する。

実施例5のプソイドラテックス	5gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

充填したからには、次いで容器にスプレーポンプを取付けた。この組成物によって髪型に良好な保持力を与え、毛髪に優れた光沢を付与する。

る。

【0142】

実施例7のプソイドラテックス	5gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

【0143】ヘアースプレー

ポンプフラスコ中のヘアースプレーは次の組成物を適当な容器に装填することにより製造した：

実施例5のプソイドラテックス	3gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤	必要量
脱塩水	全体を100gにする必要量

【0144】ヘアースプレー

次の成分：

実施例7のブソイドラテックス 3gの活性物質
芳香剤、染料、防腐剤 必要量
脱塩水 全体を100gにする必要量
を混合することによりヘアースプレーを製造した。得られたローションを次いで再充填可能な圧縮空気式の噴霧装置に装填した。この組成物は髪型に良好な保持力を与え、毛髪に侵れた光沢を付与する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
A 61 K 7/11			A 61 K 7/11	
C 08 G 77/452			C 08 G 77/452	
77/458	NUK		77/458	NUK